

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

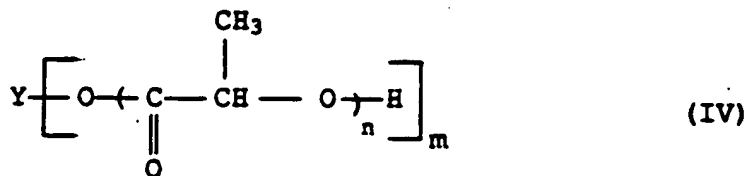
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



| | | |
|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/08, 18/42, A61K 7/06 A61K 9/20, 9/32 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03510 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01888 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 1993 (17.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 25 045.5 29. Juli 1992 (29.07.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, D-6944 Hemsbach (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE). SPERLING-VIETMEIER, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-6730 Neustadt (DE). | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |

(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANES AS AUXILIARY AGENTS IN COSMETIC AND PHARMACEUTICAL PREPARATIONS AND POLYURETHANES CONTAINING POLYLACTIC ACID POLYOLS INCORPORATED BY POLYMERIZATION

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN ODER IN WASSER DISPERGIERBAREN POLYURETHANEN ALS HILFSMITTEL IN KOSMETISCHEN UND PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN UND POLYURETHANE, DIE POLYMILCHSÄUREPOLYOLE EINPOLYMERISIERT ENTHALTEN



(57) Abstract

The use of water-soluble or water-dispersible polyurethanes of a) at least one compound containing two or more active hydrogen atoms per molecule, b) at least one diol containing acid or salt groups, and c) at least one diisocyanate, with a glass transition temperature of at least 15 °C and acid numbers from 12 to 150, or the salts of these polyurethanes as auxiliary agents in cosmetic and pharmaceutical preparations and water-soluble or water-dispersible polyurethanes which (a) contain at least 5 mol% of a polycondensate of lactic acid and a polyol of general formula (IV) in which Y is a radical of a di to quadrivalent alcohol, n is 1-50 and m is 1-4.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält, b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und c) mindestens einem Diisocyanat mit einer Galstemperatur von mindestens 15 °C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sowie wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane, die (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel (IV) in der Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols, n 1-50 und m 1-4 bedeutet, einpolymerisiert enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GA | Gabon | NE | Niger |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IE | Irland | PT | Portugal |
| BY | Belarus | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slowakischen Republik |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CN | China | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LV | Lettland | TG | Togo |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | UA | Ukraine |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und Polyurethane, die Poly-
5 milchsäurepolyole einpolymerisiert enthalten

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen
10 oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden
15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glas temperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als
20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane.

Polyurethane, die zumindest teilweise biologisch abbaubar
25 sind und Hydroxycarbonsäureeinheiten einpolymerisiert enthalten, sind bereits bekannt. Sie sind entweder wasserunlöslich, wie das Polyurethan aus Polymilchsäurediol und Diisocyanat, das aus der SU-A-1 016 314 bekannt ist, oder sie bilden zu weiche Filme, wie die aus der US-A-4 098 743 und
30 der US-A-4 147 679 bekannten Polyurethane aus Poly(ϵ -caprolacton-diol)dimethylolpropionsäure und Diisocyanaten.

Wasserlösliche Polyurethane, die Carboxylgruppen aufweisende Dirole einpolymerisiert enthalten, sind aus der
35 US-A-3 412 054 und der US-A-3 658 939 bekannt. Sie werden als Klebstoff, Beschichtungsmittel und in Drucktinten verwendet. Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethane, die in Wasser dispergierbar sind, sind aus der DE-A-15 70 615 bekannt. Sie werden beispielsweise zur Be-
40 schichtung und zum Imprägnieren von Textilien, Leder, Papier, Holz und Metallen verwendet.

In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer

5 Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylethern/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren

10 Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylestern.

Die Haarbehandlungsmittel werden in Form von Lösungen, vorzugsweise als ethanolische Lösungen, durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösemittels werden

15 die Haare an den gegenseitigen Berührungspunkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymeren sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare

20 auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben.

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner, wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteil eine zu hohe

25 Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt u.a. zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Haarfrisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z.B. bei

30 Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Elastizität des Films und die Sprödigkeit dieser Filme kann nach der Haarbehandlung sogar zu einem unangenehmen Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit bei der Reinigung der Haare sehr erschwert. Die obengenannten syntheti-

35 schen Haarbehandlungsmittel sind aufgrund ihrer hydrolysebeständigen C-C-Kette biologisch nicht abbaubar. Schellack ist dagegen biologisch abbaubar, hat aber viele Nachteile. So sind seine Eigenschaften als Haarbehandlungsmittel im Vergleich zu den Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons schlechter, insbesondere bezüglich der Klebrigkeit,

40 Wasserlöslichkeit und Steifigkeit. Da Schellack ein Natur-

produkt ist, sind seine Eigenschaften starken Schwankungen unterlegen.

- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
 5 Hilfsmittel für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen sowie neue Stoffe zur Verfügung zu stellen.

- Die erste Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren
 10 Polyurethanen aus

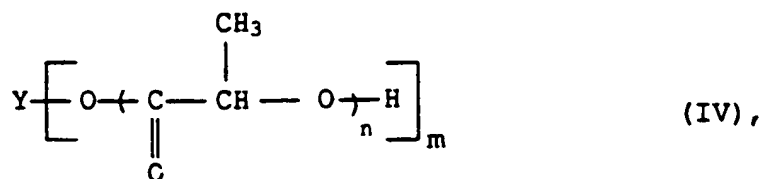
- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden
 15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

- mit einer Glasktemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als
 20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

- Die andere Aufgabe wird gelöst mit wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- 25 a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- 30 c) mindestens einem Diisocyanat

- mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, wenn sie als Verbindungen der Gruppe a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol
 35 der allgemeinen Formel



in der

Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,

n 1 - 50 und

5 m 1 - 4 bedeutet,

einpolymerisiert enthalten.

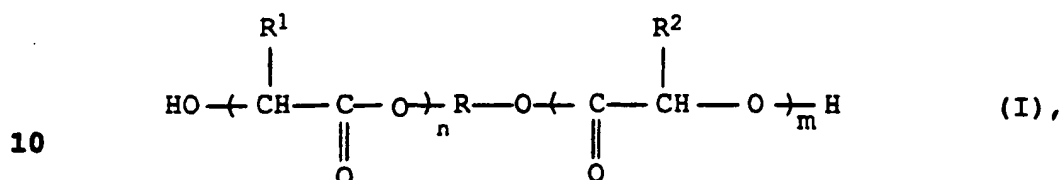
- Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen alle wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane in Betracht, die die oben angegebenen Komponenten a) bis c) einpolymerisiert enthalten, eine Glasstemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 aufweisen sowie die Salze der Polyurethane. Als Verbindungen der Gruppe a) kommen alle die für die Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Verbindungen mit 2 oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül in Betracht. Als Verbindungen der Gruppe a) eignen sich beispielsweise Diole, Diamine, Polyesterole, Polyetherole oder Mischungen der genannten Verbindungen, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können. Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Polyetherole wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten bis zu 3000, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten nach dem Zahlenmittel von bis zu 3000 oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise verwendet man aus der Gruppe der Diole und Polyetherole Ethylenglykol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol und Hexaethylenglykol.

Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und Hexamethylendiamin sowie α, ω -Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

40 Als Verbindungen der Gruppe a) kommen außerdem sämtliche Polyesterole in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und

Butandiol-(1,4), Isophthalsäure/Adipinsäure und Hexandiol-(1,6) sowie aus Adipinsäure und Ethylenglykol.

Insbesondere eignen sich als Polyesterole Poly(α -Hydroxycarbonsäurediole) der Formel

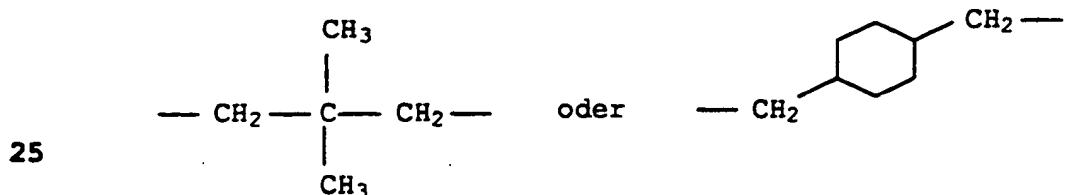


in der

15 R^1, R^2 H, C_1 - bis C_5 -Alkyl oder Aryl,
 R Rest eines zweiwertigen Diols (Alkylenrest) mit 2 bis 8 C-Atomen
 n, m 1 - 30 bedeuten.

Der Rest R in Formel I bedeutet vorzugsweise $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

20



die Reste R^1 und R^2 stehen vorzugsweise für CH_3 .

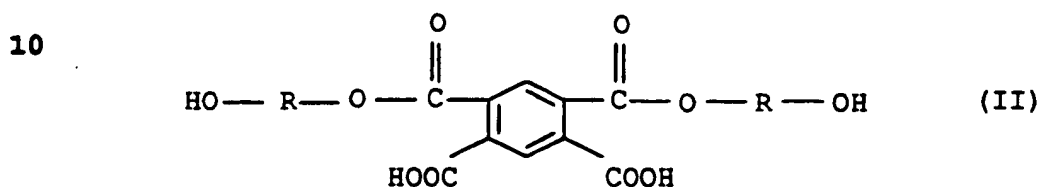
30 Geeignete α -Hydroxycarbonsäuren für die Herstellung der Poly- α -Hydroxycarbonsäurediole sind beispielsweise Milchsäure, α -Hydroxybuttersäure, Lactid und Glyoxylsäure. Vorzugsweise setzt man Milchsäure ein, von der sämtliche Isomeren geeignet sind: L,D,DL-Milchsäure.

35

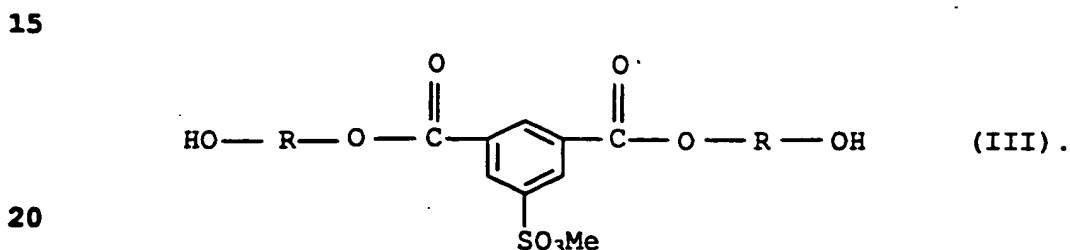
Zur Herstellung der Polyurethane kann man auch Mischungen von Verbindungen der Gruppe a) einsetzen, z.B. Mischungen aus einem Diol und einem Polyesterol, oder einem Diol und Polyetherolen. In den Mischungen können bis zu 3 mol-% der
 40 genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin, Trime-

thyleneethan oder Trimethylolpropan. Als Triamine eignen sich insbesondere Diethylentriamin oder Dipropylentriamin.

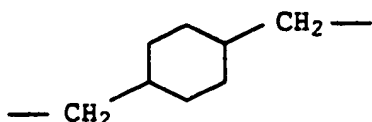
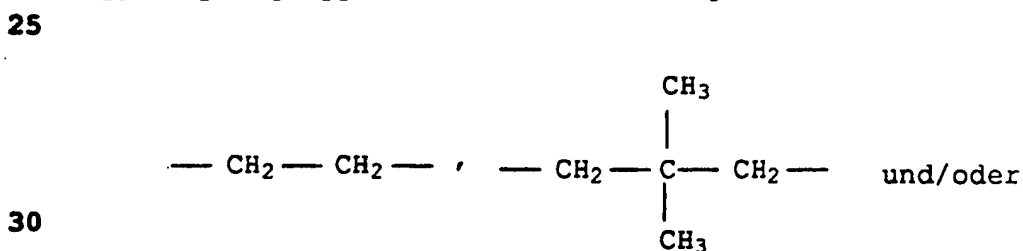
- 5 Als Verbindungen der Gruppe b) zur Herstellung der Polyurethane können alle hierfür üblichen Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diole eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich Dimethylolpropansäure, Verbindungen der Formel



und/oder



In den Formeln II und III steht R jeweils für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und bedeutet vorzugsweise

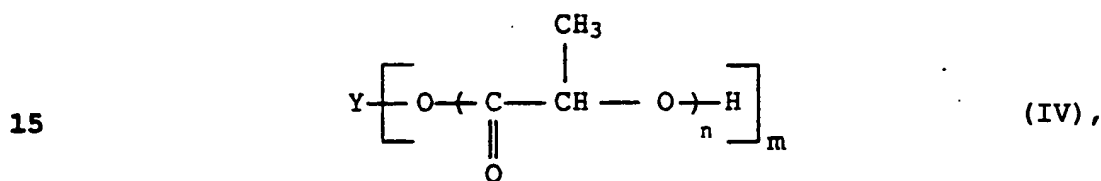


In Formel III steht Me für Na oder K.

- 40 Zur Herstellung der Polyurethane können die üblicherweise verwendeten Di- und Polyisocyanate verwendet werden. Besonders bevorzugt verwendet man als Verbindungen der Gruppe c) Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen

üblich, kann man Kettenverlängerer verwenden. Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise Hexamethyldiamin, Piperazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als Komponente a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel



in der

20

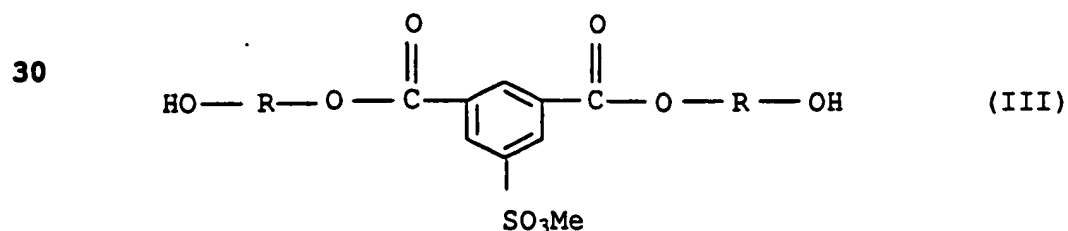
Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,
 n 1 - 50 und
 m 1 - 4 bedeutet,

25 einpolymerisiert enthalten, sind neue Stoffe. Die Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man einen 2- bis 4-wertigen Alkohol mit 1 bis 50 mol Milchsäure verestert. Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Gruppe a) Umsetzungsprodukte von Diolen mit
 30 Milchsäure, wobei man pro Mol Diol bis zu 50 mol, insbesondere 5 bis 30 mol Milchsäure einsetzt. Als Diol eignet sich beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol sowie Polyetherole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung angeordnet enthalten können. Die Polyetherole haben Molekulargewichte bis zu
 40 3000, vorzugsweise bis zu 1000. Als Komponente a) zur Herstellung der neuen Polyurethane können die Verbindungen der Formel IV entweder allein verwendet werden oder in Mischung mit anderen, für die Herstellung von Polyurethanen üblicher-

weise eingesetzten Verbindungen der Komponente a), die oben genannt sind. Sofern Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Gruppe a) in Betracht kommen, setzt man von den Verbindungen der Formel IV mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20 mol-% in der Mischung ein.

Die oben bezeichneten neuen Polyurethane sind dadurch er-
hältlich, daß man die Verbindungen der Gruppen a) und b) un-
ter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel bei
10 Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der
Gruppe c) umgesetzt. Diese Umsetzung kann ggf. in Gegenwart
von Kettenverlängerern durchgeführt werden, um Polyurethane
mit höheren Molekulargewichten herzustellen. Wie bei der
Herstellung von Polyurethanen üblich, werden die Komponenten
15 [(a)+(b)]:(c) im molaren Verhältnis von 0,8 bis 1;1:1 einge-
setzt. Die Säurezahl der Polyurethane wird von der Zusammen-
setzung und der Konzentration der Verbindungen der Kompo-
nente (b) in der Mischung aus den Komponenten (a)+(b) be-
stimmt. Die Polyurethane haben K-Werte nach H. Fikentscher
20 (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon
bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50.

25 Ebenfalls neue Stoffe sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als Komponente b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III



35 in der R für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht, einpolymerisiert enthalten.

Sämtliche oben beschriebenen Polyurethane werden erfindungs-
gemäß als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen
Zubereitungen verwendet. Für die Anwendung im kosmetischen
und pharmazeutischen Bereich werden diejenigen Polyurethane
eingesetzt, die Säurezahlen von 12 bis 150, vorzugsweise 30

bis 90 sowie eine Glasstemperatur von mindestens 15°C haben. Die Glasstemperatur T_g kann bis zu 120°C betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 100°C. Die Glasstemperatur T_g wird nach ASTM D 3418 bestimmt.

5

- Die Polyurethane sind nach Neutralisation (teilweise oder vollständig) wasserlöslich bzw. ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Wasser dispergierbar. In aller Regel weisen die Salze der Polyurethane, die durch Neutralisation mit Basen
- 10 daraus erhältlich sind, eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder
- 15 Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Besonders für den Einsatz in Haarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane
- 20 2-Amino-2-Methylpropanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z.B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je
- 25 nach Anwendungszweck partiell z.B. zu 20 bis 40 % oder vollständig, d.h. zu 100 % erfolgen.

- Sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wäßrigen Mikrodispersionen mit
- 30 Teilchendurchmessern von üblicherweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 80 nm, und Feststoffgehalten von üblicherweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, zur Anwendung gebracht werden. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabi-
- 35 lisierung.

- Die von Milchsäurepolyolen abgeleiteten Polyurethane sind zumindest teilweise biologisch abbaubar. Sämtliche Säuregruppen enthaltenden Polyurethane sind am Klärschlamm zu
- 40 mehr als 90 % eliminierbar (bestimmt nach Zahn-Wellens gemäß DIN 38 412, Teil 25).

- Die oben beschriebenen Polyurethane werden außer in der Haarkosmetik auch für Cremes und im Pharmabereich als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbinder verwendet. Die oben beschriebenen neuen Stoffe, die als charakteristische Bestandteile mindestens eine Verbindung der Formel IV einpolymerisiert enthalten, können darüber hinaus noch als Schlichtemittel und als in Wasser löslicher Klebstoff verwendet werden. Für die Verwendung als Klebstoff eignen sich insbesondere solche Polyurethane, die Einheiten der Formel IV einpolymerisiert enthalten und Glastemperaturen unterhalb von 15°C aufweisen. Sofern die oben beschriebenen Polyurethane als Haarbehandlungsmittel verwendet werden, gelangen sie meistens in Form von wäßrigen oder ethanolischen Lösungen zur Anwendung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen beträgt 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Polyurethan oder Salz eines Polyurethans.

Beispiele

20 Allgemeine Herstellungsvorschrift

- In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen a) und b) im Methylethylketon gelöst. Dazu wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 80°C unter Rühren erhitzt. Sobald sich alles gelöst hat, kühlt man das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C ab und tropft unter Rühren das in der Tabelle unter c) jeweils angegebene Diisocyanat zu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei an. Bei einer Innentemperatur von 90°C wird das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant bleibt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 10°C bis 30°C ab und tropft bei dieser Temperatur das in der Tabelle angegebene Diamin langsam zu. Man rührt das Reaktionsgemisch dann noch solange in diesem Temperaturbereich, bis der Isocyanatgruppengehalt auf 0 abgefallen ist. Sofern man keinen Kettenverlängerer zusetzt, werden die restlichen Isocyanatgruppen durch Zusatz von Aminen, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol inaktiviert. Man fügt dann Ethanol zu und entfernt den größten Teil des Methylethylketons und des Ethanol unter vermindertem Druck bei ca. 40°C. Das rest-

liche Ethanol wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C entfernt. Man erhält nach dem Trocknen ein elastisches bis sehr hartes Produkt, das in Ethanol sowie in Wasser - vorzugsweise nach der Neutralisation mit einem Amin - löslich bzw.

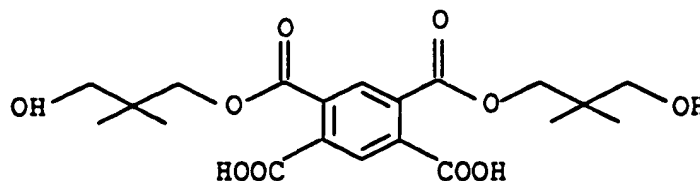
5 dispergierbar ist.

Anstelle der Zugabe von Ethanol zum Reaktionsgemisch kann man auch Wasser zusetzen und das Reaktionsprodukt neutralisieren, z.B. mit einem Amin. Das als Lösemittel verwendete
 10 Methylethylketon kann dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert werden, so daß man direkt eine wäßrige Lösung bzw. Dispersion eines säuregruppenenthaltenden Polyurethans mit den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften erhält. Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

15

| | |
|----------------|---|
| PEG300: | Polyethylenglykol $M_w = 300$ g/mol |
| NPG: | Neopentylglykol |
| 20 DMPA: | Dimethylolpropansäure |
| IPDI: | Isophorondiisocyanat |
| P(IPS/ADS-VI): | Polyesterol mit $M_w = 1000$ g/mol aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol. |
| P(ADS-DEG): | Polyesterol mit $M_w = 500$ g/mol aus Adipinsäure und Diethylenglykol |
| 25 P(PS-DEG): | Polyesterol mit $M_w = 450$ g/mol aus Phthalsäure und Diethylenglykol |
| P(MIS-EG): | Polymilchsäure-ethylenglykol $M_w = 500$ g/mol. |
| P(PMDA-NPG): | Kondensat aus Pyromellitsäuredianhydrid und 30 Neopentylglykol vom Molekulargewicht M_w von ca. 430 mit der Struktur |

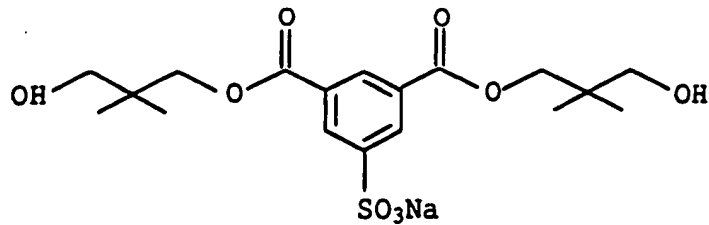
35



40

P(SIPS-NPG): Kondensat aus 5-Natriumsulfonato-isophthalsäure mit Neopentylglykol vom Molekulargewicht M_w ca. 440 und der Struktur

12



5

NMP: N-Methylpyrrolidon
 EtOH: Ethanol
 10 1: leicht löslich
 disp: dispergierbar

Die biologische Abbaubarkeit der Polyurethane wurde nach Zahn-Wellens, DIN 38 412, Teil 25 bestimmt.

15

Die Polyurethane 1 bis 5 gehören zum Stand der Technik, während die Polyurethane 6 und 7 neue Stoffe gemäß Erfindung sind.

20 Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Haarbehandlungsmittel hergestellt:

(a) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)

| | | |
|----|------------------------------|--------|
| 25 | Polyurethan gemäß Beispiel 3 | 3% |
| | 2-Amino-2-methyl-propanol | 0,26% |
| | Ethanol abs. | 61,74% |
| | Dimethylether | 35 % |

30 (b) Aerosol-Haarspray (wäßrig-alkoholisch)

| | | |
|----|------------------------------|--------|
| | Polyurethan gemäß Beispiel 3 | 3,00% |
| | 2-Amino-2-methyl-propanol | 0,26% |
| | Wasser dest. | 10,00% |
| 35 | Ethanol abs. | 51,74% |
| | Dimethylether | 35,00% |

(c) Handpumpenspray

| | | |
|----|------------------------------|--------|
| 40 | Polyurethan gemäß Beispiel 3 | 6,00% |
| | 2-Amino-2-methyl-propanol | 0,52% |
| | Wasser dest. | 93,48% |

(d) Haarfestiger (rein wäßrig)

| | | |
|---|------------------------------|--------|
| | Polyurethan gemäß Beispiel 5 | 4,00% |
| | 2-Amino-2-methyl-propanol | 0,37% |
| 5 | Wasser dest. | 95,63% |

(e) Haarfestiger (wäßrig-alkoholisch)

| | | |
|----|------------------------------|--------|
| | Polyurethan gemäß Beispiel 5 | 4,00% |
| 10 | 2-Amino-2-methyl-propanol | 0,37% |
| | Wasser dest. | 63,75% |
| | Ethanol abs. | 31,88% |

15

20

25

30

35

40

Tabelle

| Zusammensetzung [Mol.-Anteil] | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Poly- ure- than Nr. | Komponente (a) Diol | Komponente (b) säurehaltiges Diol | Komponente (c) Diisocyanat | Diamin |
| 1 | PEG300 [1]; NPG [0,5] | DMPA [1,5] | IPDI [3,2] | Piperazin [0,2] |
| 2 | P(ADS-DEG) [1] | DMPA [1,3] | IPDI [2,1] | - |
| 3 | P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2] | DMPA [3] | IPDI [6] | - |
| 4 | P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2] | DMPA [2,5] P(SIPS-NPG) [1] | IPDI [6,5] | Piperazin [0,003] |
| 5 | P(PS-DEG) [1] | DMPA [1,5] | IPDI [2,7] | Piperazin [0,03] |
| 6 | P(MIS-EG) [1] | DMPA [2] | IPDI [2,7] | - |
| 7 | P(MIS-EG) [1]; NPG [2] | P(PMDA-NPG) [1] P(SIPS-NPG) [1] | IPDI [4,5] | - |

Tabelle - Forts. -

| Poly- ure- than Nr. | Säurezahl | T _G ¹⁾ [°C] | K-Wert 0,1%ig in NMP | Löslichkeit 2) EtOH H ₂ O | Curl Retention (25°C, 90% rel. Feuchte, 5h) | biolog. Ab- baubarkeit Zahn- Wellens |
|------------------------------|-----------|--------------------------------------|----------------------------|--|---|---|
| 1 | 62 | 68 | 37,4 | 1 disp. | 54 | - |
| 2 | 68 | 62 | 26 | 1 1 | 35 | - |
| 3 | 54 | 71 | 32 | 1 disp. | 86 | 94 |
| 4 | 50 | 88 | 34,4 | disp. disp. | 88 ³⁾ | - |
| 5 | 58 | 70 | 32,7 | disp. 1 | 75 | - |
| 6 | 84 | 86 | 28 | 1 1 | 32 | 91 |
| 7 | 45 | 71 | 26,5 | 1 1 | 39 | 97 |

1) Glastemperatur T_G: wurde durch Differential Thermo Analyse nach ASTM D3418 ermittelt.

2) Die Löslichkeit wurde nach der Neutralisation mit 2-Amino-2-methylpropanol auf pH 7 ermittelt
(5%ige Lösung, RT)

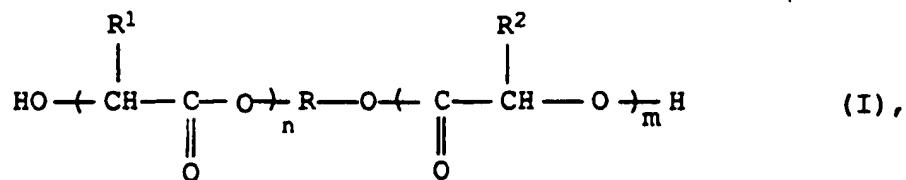
3) Die Curl-Retention von Polyurethan 4 wurde in Ethanol:H₂O (50:45) gemessen.

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus
 - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
 - c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glasktemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (a) Diole, Diamine, Polyesterole, Polyetherole oder deren Mischungen mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von jeweils bis zu 3000 verwendet, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 20 mol-% Poly(α -hydroxycarbonsäurediole) der Formel

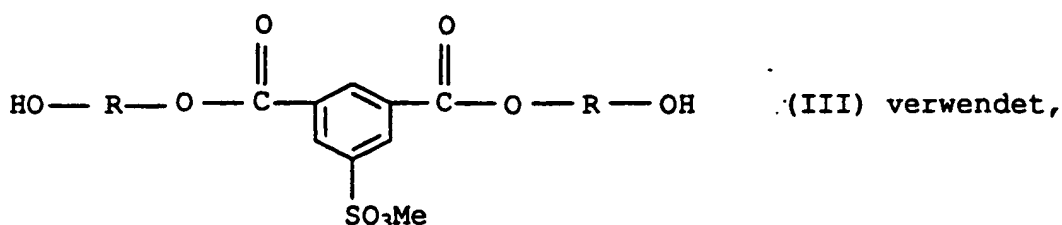
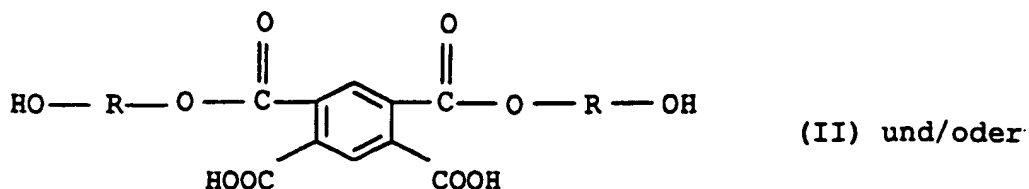


in der

R^1, R^2 H, C₁- bis C₅-Alkyl oder Aryl,
 R Rest eines zweiwertigen Diols (Alkylenrest)
 mit 2 - 8 C-Atomen
 n, m 1 - 30 bedeuten,

verwendet werden.

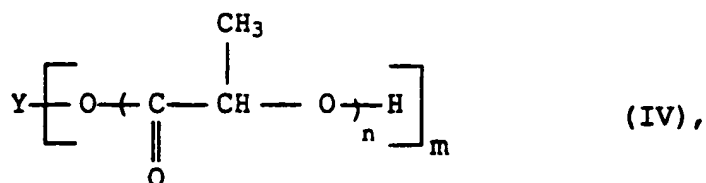
4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (b) Dimethylolpropan-säure, Verbindungen der Formeln



in denen R jeweils für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (c) Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat verwendet.
6. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus
- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
 - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
 - c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel



in der

Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,

n 1 - 50 und

m 1 - 4 bedeutet,

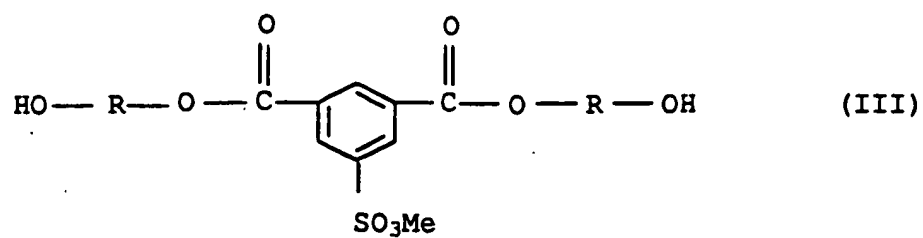
einpolymerisiert enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Gruppen (a) und (b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inerten Lösemittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe (c) umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Kettenverlängerer mitverwendet werden.

8. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III



in der R für eine C₂- bis C₁₈-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht, einpolymerisiert enthalten.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt. Cl.⁵: C08G 18/08; C08G 18/42; A61K 7/06; A61K 9/20 A61K 9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵: C08G; A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | EP, A, 0 043 974 (BAYER) 20 January 1982, see claims 1,5,6,8 see page 6, lines 7-18 see page 9, lines 2-9 | 1,2 |
| Y | US, A, 4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10 May 1988, see claims 1,2,11,12,33 see column 2, lines 25-58 see column 7, lines 3-16 | 1,2 |
| Y | US, A, 3 835 081 (K.H. REMLEY) 10 september 1974, see claim 1 see column 3, lines 23-56 | 1,2 |
| X | EP, A, 0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4 November 1981, see claims 1-4 see page 3, line 24 - page 4, line 32 see page 7, line 23 - page 8, line 22 | 8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October 1993 (21.10.93)

Date of mailing of the international search report

2 November 1993 (02.11.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | DE, A, 3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 10 November 1988, see claim 1 see page 4, lines 1-43 see example 1 | 8 |
| A | --- US, A, 3 975 350 (D.E. HUDGIN ET AL.) 17 August 1976, see claims 1,21,22 see column 4, lines 40-65 see example 8 ----- | 1 |

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301888
SA 77069

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

21/10/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|----------|---------------------|
| EP-A-0043974 | 20-01-82 | DE-A- | 3026575 | 04-02-82 |
| | | AT-T- | 8014 | 15-07-84 |
| | | AU-B- | 543561 | 26-04-85 |
| | | AU-A- | 7245381 | 21-01-82 |
| | | CA-A- | 1177402 | 06-11-84 |
| | | JP-A- | 57048916 | 20-03-82 |
| ----- | | | | |
| US-A-4743673 | 10-05-88 | EP-A- | 0401215 | 12-12-90 |
| | | WO-A- | 8907619 | 24-08-89 |
| ----- | | | | |
| US-A-3835081 | 10-09-74 | CA-A- | 1000431 | 23-11-76 |
| | | NL-A- | 7302704 | 29-01-74 |
| ----- | | | | |
| EP-A-0039162 | 04-11-81 | US-A- | 4307219 | 22-12-81 |
| | | JP-C- | 1624374 | 18-11-91 |
| | | JP-B- | 2050932 | 05-11-90 |
| | | JP-A- | 57000119 | 05-01-82 |
| ----- | | | | |
| DE-A-3814536 | 10-11-88 | JP-A- | 63275024 | 11-11-88 |
| ----- | | | | |
| US-A-3975350 | 17-08-76 | US-A- | 3822238 | 02-07-74 |
| | | CA-A- | 1061931 | 04-09-79 |
| ----- | | | | |

| | | |
|---|---|----------------------------------|
| I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| Int.Kl. 5 C08G18/08; C08G18/42; A61K7/06; A61K9/20 A61K9/32 | | |
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE | | |
| Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | |
| Int.Kl. 5 | C08G ; A61K | |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ | | |
| Art. ⁹ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
| X | EP,A,0 043 974 (BAYER) 20. Januar 1982 siehe Ansprüche 1,5,6,8 siehe Seite 6, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Seite 9, Zeile 2 - Zeile 9 --- | 1,2 |
| Y | US,A,4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10. Mai 1988 siehe Ansprüche 1,2,11,12,33 siehe Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 58 siehe Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 16 --- | 1,2 |
| Y | US,A,3 835 081 (K.H. REMLEY) 10. September 1974 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 56 --- | 1,2 |
| | | -/-- |
| <p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | |
| IV. BESCHEINIGUNG | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 21.OKTOBER 1993 | 2.11.93 | |
| Internationale Recherchenbehörde | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten | |
| EUROPAISCHES PATENTAMT | VAN PUYMBROECK M. A. | |

| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) | | |
|--|---|--------------------|
| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP,A,0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4. November 1981 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 32 siehe Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 22 --- | 8 |
| X | DE,A,3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 10. November 1988 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 43 siehe Beispiel 1 --- | 8 |
| A | US,A,3 975 350 (D.E. HUDGIN ET AL.) 17. August 1976 siehe Ansprüche 1,21,22 siehe Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 65 siehe Beispiel 8 ----- | 1 |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301888
SA 77069

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/10/93.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21/10/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0043974 | 20-01-82 | DE-A- 3026575 | 04-02-82 |
| | | AT-T- 8014 | 15-07-84 |
| | | AU-B- 543561 | 26-04-85 |
| | | AU-A- 7245381 | 21-01-82 |
| | | CA-A- 1177402 | 06-11-84 |
| | | JP-A- 57048916 | 20-03-82 |
| US-A-4743673 | 10-05-88 | EP-A- 0401215 | 12-12-90 |
| | | WO-A- 8907619 | 24-08-89 |
| US-A-3835081 | 10-09-74 | CA-A- 1000431 | 23-11-76 |
| | | NL-A- 7302704 | 29-01-74 |
| EP-A-0039162 | 04-11-81 | US-A- 4307219 | 22-12-81 |
| | | JP-C- 1624374 | 18-11-91 |
| | | JP-B- 2050932 | 05-11-90 |
| | | JP-A- 57000119 | 05-01-82 |
| DE-A-3814536 | 10-11-88 | JP-A- 63275024 | 11-11-88 |
| US-A-3975350 | 17-08-76 | US-A- 3822238 | 02-07-74 |
| | | CA-A- 1061931 | 04-09-79 |

EPO FORM P0073